# Einige Eigenschaften und Reaktionen des Hydroxylamins

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich - Wilhelm - Universität zu Berlin

von

**Hung-Chun Kung**

aus Tsung-ming, China

Tag der mündl. Prüfung: 10. Mai 1939

Tag der Promotion: 30. Juni 1939

1939

Buchdruckerei M. Dittert & Co., Dresden A 16, Pfotenhauerstraße 28/30

N 26

Referenten: Prof. Dr. P. Günther

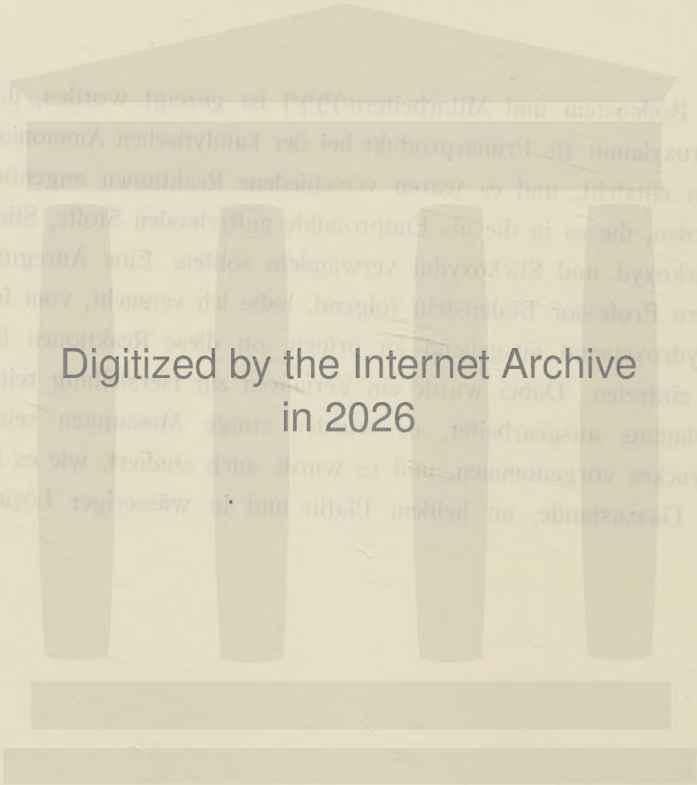
Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

## Inhaltsverzeichnis.


| | | Seite |
|---|---|---|
| I. | Darstellung des Hydroxylamins | 7 |
| II. | Dampfdruckmessungen | 9 |
| III. | Zersetzungsprodukte des Hydroxylamins | 12 |
| IV. | Versuche, die Kinetik der Gasreaktion zu ermitteln | 16 |
| V. | Reagiert Hydroxylamin an heißem Platin mit Ammoniak? | 21 |
| VI. | Zersetzung des Hydroxylamins in Lösung | 26 |

Von Bodenstein und Mitarbeitern[1])[2])[3])[4]) ist gezeigt worden, daß das Hydroxylamin als Primärprodukt bei der katalytischen Ammoniakoxydation entsteht, und es waren verschiedene Reaktionen angenommen worden, die es in die als Endprodukte auftretenden Stoffe, Stickstoff, Stickoxyd und Stickoxydul verwandeln sollten. Eine Anregung von Herrn Professor Bodenstein folgend, habe ich versucht, vom fertigen Hydroxylamin ausgehend zu prüfen, ob diese Reaktionen tatsächlich eintreten. Dabei wurde ein Verfahren zur Herstellung reines Hydroxylamins ausgearbeitet, es wurden einige Messungen seines Dampfdruckes vorgenommen, und es wurde auch studiert, wie es für sich im Gaszustande, an heißem Platin und in wässeriger Lösung zerfällt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550812_0082

## I.

### Darstellung des Hydroxylamins.

Das Verfahren, das zuerst von H. Lecher und J. Hofmann (5) angegeben wurde, besteht in der Umsetzung von Hydroxylaminhydrochlorid mit Natriumäthylat in absolutalkoholischer Lösung bzw. Suspension, wobei eine irgend erhebliche Alkalität der Lösung vermieden wird, weil sie zur Zersetzung führt. Nach vollzogener Umsetzung wird die Lösung vom ausgeschiedenen Chlornatrium abgetrennt, das Hydroxylamin durch starke Kühlung zur Krystallisation gebracht und abfiltriert.

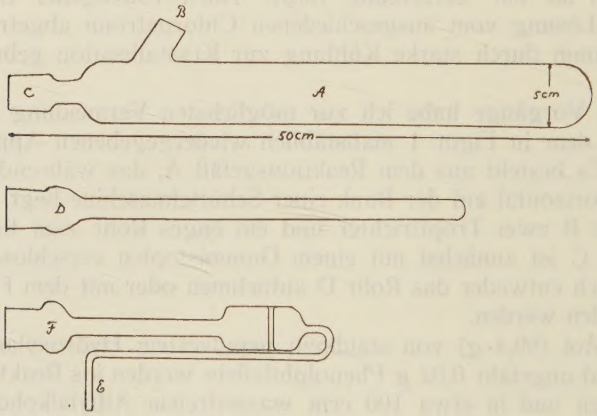
Diese Vorgänge habe ich zur möglichsten Vermeidung von Luftzutritt in dem in Figur 1 maßstäblich wiedergegebenen Apparat ausgeführt. Es besteht aus dem Reaktionsgefäß A, das während der Umsetzung horizontal auf der Bank einer Schüttelmaschine liegt. Es trägt am Tubus B zwei Tropftrichter und ein enges Rohr zum Luftauslaß; sein Hals C ist zunächst mit einem Gummistopfen verschlossen, kann aber danach entweder das Rohr D aufnehmen oder mit dem Filtergefäß F verbunden werden.

Ein Mol (69,4 g) von staubfein gepulvertem Hydroxylaminhydrochlorid und ungefähr 0,02 g Phenolphthalein werden ins Reaktionsgefäß eingewogen und in etwa 100 ccm wasserfreiem Äthylalkohol suspendiert. In den ersten Tropftrichter wird eine Natriumäthylatlösung eingebracht, die man durch Auflösen von einem Mol (23 g) mit Benzol gewaschenem Natriummetall in etwa 300 ccm wasserfreiem Äthylalkohol hergestellt hat. Der andere Tropftrichter wird mit Hydroxylaminhydrochloridlösung in absolutem Alkohol gefüllt. Nachdem der Schüttelapparat einige Minuten in Gang ist, läßt man die Natriumäthylatlösung langsam eintropfen. Wenn dabei die Lösung im Reaktionsgefäß sich rot färbt, tropft man etwas Hydroxylaminhydrochloridlösung aus dem anderen Tropftrichter ein und macht sie wieder farblos, weil die Alkalität der Lösung die Zersetzung des Hydroxylamins beschleunigen würde. Eine erhebliche Erwärmung der Lösung wird durch Kühlen mit einem mit Eiswasser angefeuchteten Lappen vermieden.

Die Umsetzung ist in drei Stunden beendet. Danach wird der Stopfen mit den Tropftrichtern abgenommen und durch einen undurchbohrten ersetzt, und es wird nun das Kochsalz entfernt. Dazu müßte

die Lösung an sich filtriert werden. Das aber ist nur sehr umständlich unter Luftausschluß auszuführen. Es wird daher das Rohr D an den Apparat angesetzt und bei aufrecht gestelltem Apparat der Kochsalzniederschlag in diesem Rohr gesammelt. Dann werden die Lösung und Niederschlag hier mit flüssiger Luft festgefroren und nach Umdrehen des Apparates durch Abnahme des Rohrs D entfernt. Dabei geht natürlich ein Teil der Lösung verloren, aber der ist sehr klein, und der Schaden wird durch die Intakthaltung der Hauptmenge weit aufgewogen.

Nunmehr kühlt man die klare Lösung mit Kohlensäure-Alkoholmischung ab. Es beginnt unten eine Krystallisation an den Wänden, und nach und nach krystallisiert alles in langen, farblosen Nadeln aus,




Figur 1

die dann mit einem Holzmesser von der Wand gelöst werden. Auf den Schliff des Reaktionsgefäßes setzt man nun das Filtergefäß F auf. Der ganze Apparat wird in eine Holzkiste gelegt und mit fester Kohlensäure umgepackt, und dann wird unter Stickstoffstrom filtriert. Das auf dem Filter gesammelte Präparat enthält noch Alkohol, Wasser und weniges Natriumchlorid. Es wird ihm etwa 1 ccm Benzol zugefügt, und nun wird der dasselbe enthaltende Apparatteil mit seinem Schliff an eine Vakuumapparatur angesetzt, die je nach der beabsichtigten Untersuchung verschieden gebaut war, in allen Fällen aber natürlich — nach Abschmelzen des Filtergefäßes bei E — ein Abpumpen der flüchtigen Stoffe aus dem Hydroxylaminpräparat erlaubte. Hierbei erleichterte das Benzol durch Bildung eines Azeotrops mit Alkohol und dem doch immer in Spuren vorhandenen Wasser dieses Abpumpen.

Das Präparat wurde, solange es nicht zu Versuchen gebraucht wurde, bei — 78 ° C in Kohlensäure-Alkohol gehalten, da es bei höherer Temperatur eine beachtliche Zersetzung zeigte.

## II.

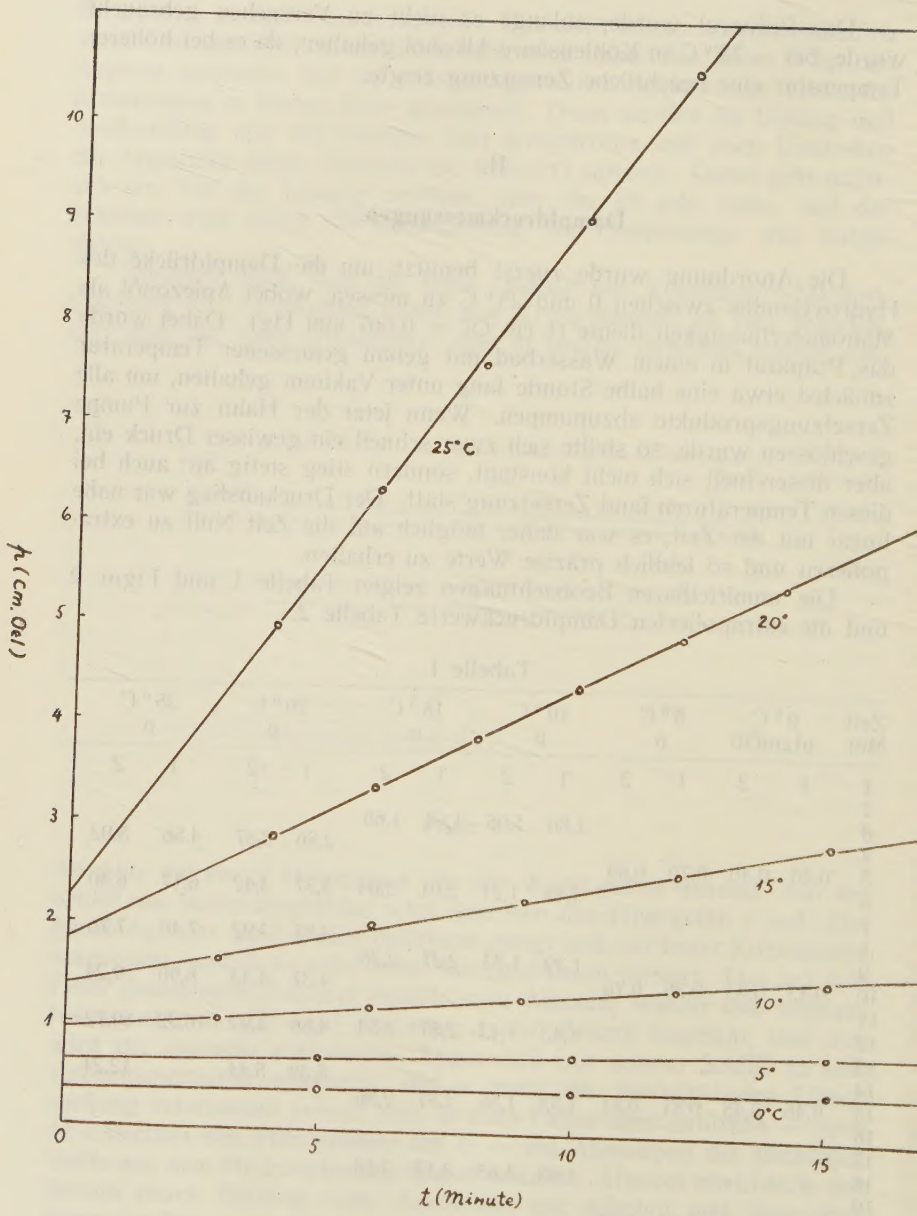
### Dampfdruckmessungen.

Die Anordnung wurde zuerst benutzt, um die Dampfdrücke des Hydroxylamins zwischen 0 und 25 ° C zu messen, wobei Apiezonöl als Manometerflüssigkeit diente (1 cm Öl = 0,667 mm Hg). Dabei wurde das Präparat in einem Wasserbad mit genau gemessener Temperatur zunächst etwa eine halbe Stunde lang unter Vakuum gehalten, um alle Zersetzungsprodukte abzupumpen. Wenn jetzt der Hahn zur Pumpe geschlossen wurde, so stellte sich zwar schnell ein gewisser Druck ein, aber dieser hielt sich nicht konstant, sondern stieg stetig an: auch bei diesen Temperaturen fand Zersetzung statt. Der Druckanstieg war nahe linear mit der Zeit, es war daher möglich auf die Zeit Null zu extrapolieren und so leidlich präzise Werte zu erhalten.

Die unmittelbaren Beobachtungen zeigen Tabelle 1 und Figur 2 und die extrapolierten Dampfdruckwerte Tabelle 2.

Tabelle 1.

| Zeit Min. | 0 ° C p(cmÖl) | | 5 ° C p | | 10 ° C p | | 15 ° C p | | 20 ° C p | | 25 ° C p | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 2 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | 1,06 | 1,05 | 1,64 | 1,66 | | | | |
| 4 | | | | | | | | | 2,86 | 2,87 | 4,86 | 5,02 |
| 5 | 0,40 | 0,40 | 0,70 | 0,69 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | 1,19 | 1,21 | 2,01 | 2,04 | 3,37 | 3,42 | 6,17 | 6,40 |
| 7 | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | 3,87 | 3,92 | 7,48 | 7,76 |
| 9 | | | | | 1,29 | 1,33 | 2,27 | 2,28 | | | | |
| 10 | 0,43 | 0,43 | 0,76 | 0,76 | | | | | 4,37 | 4,43 | 8,90 | 9,24 |
| 11 | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | 1,42 | 1,43 | 2,57 | 2,54 | 4,88 | 4,92 | 10,32 | 10,72 |
| 13 | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | 5,39 | 5,44 | — | 12,21 |
| 15 | 0,46 | 0,45 | 0,81 | 0,81 | 1,53 | 1,55 | 2,87 | 2,86 | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | 1,63 | 1,65 | 3,13 | 3,13 | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 0,48 | 0,48 | 0,87 | 0,87 | | | | | | | | |
| 21 | | | | | 1,72 | 1,73 | 3,37 | 3,37 | | | | |



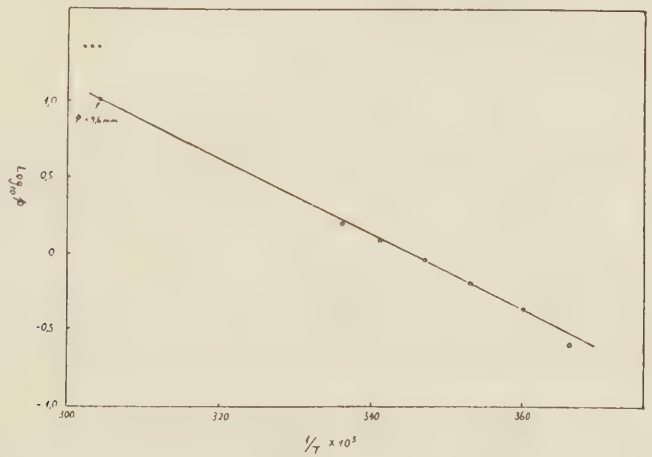

Figur 2

Tabelle 2.

Dampfdrucke des Hydroxylamins (aus der Fig. 2).

| Temp. abso. | p cm Öl | p mm Hg | $1/T \times 10^5$ | $\log_{10} p$ |
|---|---|---|---|---|
| 273 | 0,37 | 0,25 | 366 | — 0,60 |
| 278 | 0,64 | 0,43 | 360 | — 0,37 |
| 283 | 0,95 | 0,63 | 353 | — 0,20 |
| 288 | 1,35 | 0,90 | 347 | — 0,05 |
| 293 | 1,80 | 1,2 | 341 | 0,08 |
| 298 | 2,20 | 1,5 | 336 | 0,18 |
| 329 (7) | | 22 | 304 | 1,34 |
| 330 (6) | | 22 | 303 | 1,34 |
| 331 | | 22 | 302 | 1,34 |

Diese ergeben, wie Figur 3 zeigt, log p gegen 1/T aufgetragen, eine befriedigend gerade Linie, wenn man die Messung bei 0 ° C vernachlässigt, die erheblich herausfällt. Dies ist sicherlich gestattet; um




Figur 3

auf der Geraden zu liegen, müßte der extrapolierte Druck hier 0,32 mm Hg = 0,48 cm Öl sein, statt 0,25 mm Hg = 0,37 cm Öl. Das überschreitet zwar die sonstigen Fehlergrenzen, ist aber als zufällige Abweichung durchaus möglich.

Lobry de Bruyn (6) und Brühl (7) haben als Siedepunkt des Hydroxylamins 56 °, 57 ° und 58 ° C bei 22 mm Hg angegeben. Meine Gerade gibt, für diese Temperatur extrapoliert, 9,6 mm. Der Unterschied

ist darauf zurückzuführen, daß das Sieden nicht ohne Zersetzung stattfindet, der Partialdruck des Hydroxylamins daher nur ein Bruchteil des gemessenen Gesamtdrucks ist.

Die Verdampfungswärme des festen Hydroxylamins berechnet sich aus der Neigung meiner Geraden nach

$$\lambda = \frac{4{,}571\ (\log p_2 - \log p_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

zwischen $T_1 = 278^\circ$ K, $\log p_1 = -0{,}36$, $T_2 = 298^\circ$, $\log p_2 = 0{,}21$, zu

$$\lambda = 10\,800 \text{ cal.}$$

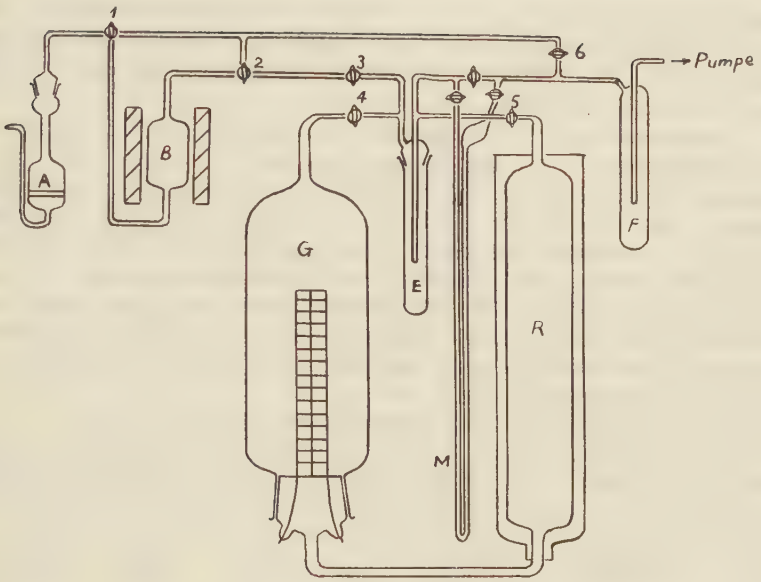
## III.

### Zersetzungsprodukte des Hydroxylamins.

Meine Versuche sollten zunächst die Zerfallsprodukte des gasförmigen Hydroxylamins ermitteln. Die älteren Arbeiten (6, 8) geben als Zersetzungsprodukte an: $N_2$, $NH_3$, $HNO_2$, $H_2O$ und etwa $N_2O$. Von diesen kann $HNO_2$ als Produkt der Oxydation durch den Luftsauerstoff gelten, es sollte also bei Ausschluß desselben nicht auftreten. Um die übrigen zu bestimmen, wurde folgendermaßen verfahren: $H_2O$, $NH_3$ und $N_2O$ wurden mit flüssiger Luft in einer abnehmbaren und gewogenen Falle ausgefroren, die mit einer genau gewogenen Menge Amidosulfosäure beschickt war; $N_2$ und $H_2$ gingen durch die Quecksilberpumpe in einem großen Vorvakuum-Raum, dessen Druck mit einem Ölmanometer gemessen werden konnte. Es mag als Ergebnis vorweggenommen werden, daß dieses Manometer nur minimale Druckzunahmen anzeigte, „permanente" Gase also praktisch nicht auftreten. (Wenigstens nicht bei diesen Versuchen, wohl bei später zu besprechenden.)

Dadurch vereinfachte sich die Analyse zunächst insofern, als das $N_2O$ quantitativ in dem genannten Falle mitausgefroren wurde, und daß andererseits nur noch $NH_3$, $N_2O$, $H_2O$ und natürlich etwa nicht zersetztes Hydroxylamin bestimmt werden mußten. Wie das im Eingehen geschah, soll an Hand der Figur 4 beschrieben werden, die der verwendeter Apparat wiedergibt.

Der Apparat wurde zunächst gründlich leer gepumpt, während des Gefäßes A mit dem Hydroxylamin auf $-78^\circ$ C gehalten wurde. Dann wurde das Hydroxylamin auf $10^\circ$—$15^\circ$ C gebracht und eine Zeitlang über die Umgehungsleitung mit dem Hahn 6 abgepumpt ohne




Figur 4

A Hydroxylamin-Vorrat, B Gefäß mit Heizung
E Gefäß für Kondensation von $N_2O$, $NH_3$, $NH_3O$, $H_2O$
G Analysiergefäß für $N_2O$ ($2N_2O = 2N_2 + O_2$)
M Manometer (mit Apiezonöl).

andere Kühlung als die der unmittelbar vor der Pumpe befindlichen Falle F. Vorher war die Analysenfalle E mit einer genau abgewogenen Menge Amidosulfosäure beschickt, die später $NH_3$ und $NH_3O$ zu binden bestimmt war.

Nun wurde ½ bis 1½ Stunden lang Hydroxylamin aus A in die Analysenfalle E destilliert, und zwar entweder durch das erhitzte Gefäß B oder unter Umgehung desselben durch die direkte Leitung zwischen den Dreiweghähnen 1 und 2. Dann wurden alle mit der Falle E kommunizierenden Hähne geschlossen, diese auf Zimmertemperatur gebracht und so die Basen an die Säure gebunden. Jetzt wurde die Falle E auf — 78° gekühlt, wodurch alles außer $N_2O$ quantitativ ausfror. Sein Druck wurde durch Öffnen der Hähne 4 und 5 auf die Gefäße E (44 ccm), G (750 ccm) und R (580 ccm) verteilt und gab im Verein mit dem bekannten Volum (unter Berücksichtigung der Temperatur, die in E — 78°, in G und R Zimmertemperatur war) die Menge des $N_2O$.

Eine Kontrollbestimmung wurde mehrfach ausgeführt dadurch, daß eine Platin-Rhodium-Spirale in G zur Rotglut gebracht wurde, während das Gefäß R auf — 78 ° C gekühlt wurde, so daß das Gas lebhaft durch die drei Gefäße zirkulierte.

Danach wurde die Analysenfalle auf Zimmertemperatur gebracht, Luft eingelassen-, die Falle abgenommen und gewogen. Die unverbrauchte Säure wird mit 1/10 N. NaOH zurücktitriert, dann das Hydroxylamin nach Raschig (9) bestimmt — durch Umsetzung mit überschüssiger Ferriammoniumsulfat-Lösung und Rücktitration der letzteren mit 1/10 N. Permanganat-Lösung. Gesamte Gewichtszunahme der Falle ist $NH_3 + NH_3O + H_2O$. Die Säuretitration liefert $NH_3$ und $NH_3O$ und die Bestimmung mit Ferrisalz des letzten allein. So sind alle Produkte ermittelt — das Wasser freilich nur als Differenz recht großen Gefäßes und damit ziemlich ungenau.

Ich gebe zunächst die Analysendaten der Versuche, z. B.:

| Vers. | $NH_2SO_3H$ | $NH_3 + NH_3O + H_2O$ | $pN_2O$ cm Öl Apiezon | p nach Glühen | ccm NaOH 0,09229N | ccm $KMnO_4$ 0,1074N |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,4307 g | 0,1321 g | 2,01 | 3,33 | 9,42 | 62,52 |
| 6 | 0,5090 g | 0,0998 g | 3,94 | — | 25,68 | 48,10 |

Tabelle 3.

| Vers. | $N_2O$ Millimol | Verhältn. | $NH_3$ Millimol | Verhältn. | $H_2O$ Millimol | Verhältn. | $NH_3O$ Millimol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,81 | 1 | 2,09 | 2,6 | 4,97 | 6,1 | 0,91 |
| 2 | 0,28 | 1 | 0,77 | 2,7 | 1,02 | 3,6 | 0,63 |
| 3 | 0,33 | 1 | 0,72 | 2,2 | 1,21 | 3,7 | 0,69 |
| 4 | 0,29 | 1 | 0,31 | 1,1 | 0,53 | 1,8 | 1,88 |
| 5 | 0,11 | 1 | 0,21 | 1,9 | 0,98 | 9,0 | 3,36 |
| 6 | 0,21 | 1 | 0,30 | 1,4 | 0,53 | 2,5 | 2,6 |
| 7 | 0,29 | 1 | 0,47 | 1,6 | 0,52 | 1,8 | 2,5 |

Daß das als $N_2O$ angesehene Gas tatsächlich $N_2O$ war, wurde, wie erwähnt, in einigen Versuchen durch eine Volumzunahme beim Zersetzen nachgewiesen. Die Daten bringt Tabelle 4.

Tabelle 4.

| Vers. | Dauer des Glühens (Stunden) | Druck (cm Öl) vorher | nachher | berechnet |
|---|---|---|---|---|
| 8 | 2 | 1,72 | 2,75 | 2,58 |
| 9 | 3,5 | 3,32 | 4,76 | 4,98 |
| 5 | 2 | 2,01 | 3,33 | 3,02 |

Die Versuche geben im Mittel für das Verhältnis $N_2O : NH_3 : H_2O$ die Zahlen 1 : 1,9 : 4,1, und wenn man die besonders stark herausfallende Zahl des Versuchs 5 für Wasser wegläßt 1 : 1,9 : 3,3. Der entspricht eine Bruttogleichung des Zerfalls:

$$4NH_3O = N_2O + 2NH_3 + 3H_2O,$$

die das Verhältnis 1 : 2 : 3 verlangt. Allerdings schwanken die Versuchszahlen erheblich, und zwar unzweifelhaft stärker als die Genauigkeit der Analyse entspricht.

Der Grund hierfür liegt in folgendem: Aus den Beobachtungen zur Feststellung der Dampfdrucke ging schon hervor, daß die feste Substanz, der Vorrat von Hydroxylamin sich ziemlich schnell zersetzt, sobald seine Temperatur merklich über 0° C steigt. Von dem Zerfall, den die Versuche der Tabelle 3 zeigen, findet daher sicherlich ein Teil bereits an dieser Stelle statt. Das folgt schon daraus, daß die meisten dieser Versuche unter Umgehung des Erhitzungsgefäßes B gemacht worden sind und doch erheblichen Zerfall zeigen. Und dieser Zerfall nimmt nicht merklich zu, wenn die Gase durch dies — auf 200° C geheizte — Gefäß B gehen, z. B. es entstehen 0,037 $N_2O$, 0,067 $NH_3$, 0,74 $H_2O$ und bleibt 3,23 $NH_3O$ unzersetzt in 30 Minuten (alle in Millimol).

Wenn aber, wie aus Vorstehendem folgt, die Zersetzung zum größten Teil im festen Hydroxylamin-Vorrat erfolgt, so können die Zerfallsprodukte sich dort vor Beginn der Analyse bereits angereichert haben, und zwar je nach ihrer Flüchtigkeit, ihrer gegenseitigen Löslichkeit und ihrer Bindung durch die Kristalle des Hydroxylamins in verschiedenem Maße. Es wird also von der Dauer des der Analyse voraufgehenden Abpumpens und von der dabei herrschenden Temperatur abhängen, ob viel oder wenig von den einzelnen hier angesammelten Produkten in die Analysenfalle gelangt. Hierin liegt zweifellos der Grund der starken Schwankungen der Messungsergebnisse, die indes in ihrer Gesamtheit die angeschriebene Bruttoformel mit aller nötigen Sicherheit stützen.

Sicherlich aber entspricht sie nicht dem Mechanismus des Vorgangs, vielleicht dürfte der mit einer bimolekularen Reaktion beginnen:

$$1.\quad 2NH_2OH = NH_3 + NH(OH)_2$$

einer Cannizaro-Reaktion, der dann sehr schnell folgen:

$$2.\quad NH(OH)_2 = HNO + H_2O$$
$$3.\quad 2HNO = N_2O + H_2O$$

$2\times1. + 2\times2. + 1\times3.$ liefern die Produkte der Bruttogleichung.

Da eine bimolekulare Reaktion die Geschwindigkeit bestimmt, ist verständlich, daß im festen Zustande, wo die Substanz sich in hoher Konzentration nahe am Schmelzpunkt, also im Gebiet hoher Platzwechsel-Geschwindigkeit, befindet, die Reaktion schnell geht, bei hoher Temperatur in Gasraum wegen des infolge des Abpumpens außerordentlich geringen Konzentration wesentlich langsamer.

## IV.

### Versuche, die Kinetik der Gasreaktion zu ermitteln.

Da die vorstehenden Messungen gezeigt hatten, daß der Zerfall des Hydroxylamins im Gaszustande langsam vor sich geht und daß es andererseits möglich ist, das Hydroxylamin ohne erheblichen Zerfall zu sublimieren, wurde versucht, die Zersetzung in einem großen Reaktionsgefäß statisch durch Druckmessung zu verfolgen. Zu dem Zweck wurde in der in Figur 4 wiedergegebenen Anordnung das Gefäß B entfernt und zwischen den Hähnen 1 und 2 über ein T-Stück und eine etwa 1,5 mm weite und 30 cm lange Kapillare ein Rundkolben von 16 cm Durchmesser angesetzt, der seinerseits mit einem schräggestellten Ölmanometer (Füllung: α-Bromonaphtalin) verbunden ist. Oberhalb des Kolbens wurde die Glasrohrleitung mit einer elektrischen Heizung umgeben, um die Kondensation des Hydroxylamins während des Versuchs zu vermeiden.

Zuerst kühlt man nach Evakuieren des ganzen Apparates den Kolben mit Eis-Salz-Mischung oder mit fester Kohlensäure und erwärmt das Hydroxylaminpräparat auf 5° bis 16° C, so daß einiges Hydroxylamin ins Reaktionsgefäß überdestilliert. Nachdem eine geeignete Menge überführt ist, wird ein Thermostat (mit Trikresylphosphat als Wärmeträger) von unten über den Kolben gehoben. Es steht auf einer verschiebbaren Tischplatte, die mit Gegengewichten ausbalanziert ist, und ist so leicht beweglich. Um eine Lösung des Hydroxylamin-Dampfes im Öl des Manometers zu vermeiden, wird eine bestimmte Menge von reinem Wasserstoff zwischen Reaktionssubstanz und Bromonaphthalin eingelassen. Auch bei dieser Anordnung ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydroxylamins nicht groß, trotzdem die Reaktionstemperatur bis 165° C erhöht wurde.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Druckmessung, und zwar beginnend mit der ersten Beobachtung nach Einlassen des Wasserstoffs, das stets innerhalb der ersten zehn Minuten nach der

Hebung des Thermostats geschah. Der Druck des Wasserstoffs betrug 5—18 cm Bromonaphthalin, er ist von den mitgeteilten Drucken schon abgezogen.

Da das überführte Hydroxylamin nicht ganz frei von Zersetzungsprodukten sein kann und da die Zeit des Anwärmens und des Einleitens des Wasserstoffs, auch dessen Druck nicht sicher zu bestimmen sind, läßt sich sein Anfangsdruck nicht aus der Anfangsmessung ermitteln. Es wurde daher die Erhitzung nach Beendigung der Geschwindigkeitsmessungen über Nacht fortgesetzt, so daß eine leidlich genaue Extrapolation des Drucks auf $t = \infty$ möglich war. In den Tabellen ist neben dem zur Zeit t beobachteten und dem auf $t = \infty$ extrapolierten $p_\infty$ das $(p_\infty - p_t)$ angegeben. Das stellt also das Maß für die jeweils vorhandene Konzentration des Hydroxylamins dar, wobei es korrekterweise mit 2 multipliziert werden müßte, weil beim Zerfall der Druck von 1 auf 1,5 steigt.

Die Versuche sind nach der Gleichung der bimolekularen Reaktionen berechnet worden, entsprechend dem angenommenen Mechanismus, wonach eine Cannizaro-Reaktion zwischen zwei Molekeln Hydroxylamin der geschwindigkeitsbestimmende Primärvorgang ist. Die Berechnung erfolgte von Punkt zu Punkt, mit endlicheren $\Delta p$ und $\Delta t$ und linear mittleren Drucken, $K_2 = \frac{\Delta\, p/\Delta t}{(p_\infty - p_t)\ (\text{Mittel})}$.

Die in den Tabellen mitgeteilten Versuche wurden alle bei 165,0 ° C ausgeführt.

Tabelle 5.

Versuch 1 — 1 cm Öl = 0,512 mm Hg

| t (Min.) | $p_t$ cm Öl | $p_\infty - p_t$ | $10^4 \times \Delta p/\Delta t$ | $p_\infty - p_t$ Mittel | $K_2 \times 10^5$ | $K_1 \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 11,31 | 6,09 | | | | |
| 15 | 11,84 | 5,56 | 530 | 5,83 | 156 | 91 |
| 30 | 12,38 | 5,02 | 310 | 5,29 | 111 | 59 |
| 90 | 13,08 | 4,32 | 117 | 4,67 | 54 | 25 |
| 150 | 14,11 | 3,29 | 172 | 3,81 | 118 | 45 |
| 210 | 14,74 | 2,66 | 105 | 2,98 | 118 | 35 |
| 270 | 15,24 | 2,16 | 83 | 2,41 | 143 | 35 |
| 330 | 15,57 | 1,83 | 55 | 2,00 | 138 | 28 |
| 390 | 15,85 | 1,55 | 47 | 1,69 | 165 | 28 |
| 510 | 16,22 | 1,18 | 31 | 1,37 | 165 | 23 |
| 1530 | 17,09 | | | | | |
| 1650 | 17,10 | | | | | |
| ∞ | 17,40 | | | | | |
| | | | | Mittel | 130 | 41 |

Versuch 2

| t (Min) | $p_t$ cm Öl | $p_\infty - p_t$ | $10^4 \times \Delta p / \Delta t$ | $p_\infty - p_t$ Mittel | $K_2 \times 10^5$ | $K_1 \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 8,41 | 3,79 | | | | |
| | | | 120 | 3,73 | 86 | 32 |
| 15 | 8,53 | 3,67 | | | | |
| | | | 93 | 3,60 | 72 | 26 |
| 30 | 8,67 | 3,53 | | | | |
| | | | 100 | 3,43 | 85 | 29 |
| 50 | 8,87 | 3,33 | | | | |
| | | | 93 | 3,19 | 91 | 29 |
| 80 | 9,15 | 3,05 | | | | |
| | | | 86 | 2,77 | 112 | 31 |
| 145 | 9,71 | 2,49 | | | | |
| | | | 66 | 2,33 | 121 | 28 |
| 195 | 10,04 | 2,16 | | | | |
| | | | 60 | 1,98 | 153 | 30 |
| 255 | 10,40 | 1,80 | | | | |
| | | | 43 | 1,67 | 154 | 26 |
| 315 | 10,66 | 1,54 | | | | |
| | | | 30 | 1,47 | 139 | 20 |
| 365 | 10,81 | 1,39 | | | | |
| | | | 33 | 1,29 | 198 | 26 |
| 425 | 11,01 | 1,19 | | | | |
| | | | 22 | 1,09 | 185 | 20 |
| 515 | 11,21 | 0,99 | | | | |
| 1480 | 12,10 | | | | | |
| ∞ | 12,20 | | | Mittel | 127 | 27 |

Versuch 3

| t (Min.) | $p_t$ cm Öl | $p_\infty - p_t$ | $\Delta p / \Delta t$ $10^4$ | $p_\infty - p_t$ Mittel | $K_2 \times 10^5$ | $K_1 \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 7,81 | 3,29 | | | | |
| | | | 225 | 3,20 | 219 | 70 |
| 12 | 7,99 | 3,11 | | | | |
| | | | 161 | 2,97 | 182 | 54 |
| 30 | 8,28 | 2,82 | | | | |
| | | | 100 | 2,72 | 135 | 37 |
| 50 | 8,48 | 2,62 | | | | |
| | | | 110 | 2,29 | 209 | 48 |
| 110 | 9,14 | 1,96 | | | | |
| | | | 73 | 1,71 | 250 | 43 |
| 180 | 9,65 | 1,45 | | | | |
| | | | 50 | 1,38 | 263 | 36 |
| 210 | 9,80 | 1,30 | | | | |
| | | | 52 | 1,22 | 348 | 43 |
| 240 | 9,96 | 1,14 | | | | |
| | | | 16,2 | 1,06 | 144 | 15 |
| 340 | 10,12 | 0,98 | | | | |
| | | | 21,7 | 0,92 | 257 | 24 |
| 400 | 10,25 | 0,85 | | | | |
| | | | 17,0 | 0,77 | 287 | 22 |
| 500 | 10,42 | 0,68 | | | | |
| 1445 | 11,01 | | | | | |
| ∞ | 11,10 | | | Mittel | 229 | 39 |

Versuch 4

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 10,27 | 4,73 | | | | |
| | | | 117 | 4,63 | 55 | 25 |
| 30 | 10,48 | 4,52 | | | | |
| | | | 100 | 4,40 | 52 | 23 |
| 55 | 10,73 | 4,27 | | | | |
| | | | 147 | 3,87 | 98 | 38 |
| 110 | 11,54 | 3,46 | | | | |
| | | | 76 | 2,74 | 101 | 28 |
| 300 | 12,98 | 2,02 | | | | |
| | | | 67 | 1,82 | 203 | 37 |
| 360 | 13,38 | 1,62 | | | | |
| | | | 71 | 1,37 | 378 | 52 |
| 430 | 13,88 | 1,12 | | | | |
| | | | 56 | 0,98 | 580 | 57 |
| 480 | 14,16 | 0,84 | | | | |
| 1430 | 14,85 | | | | | |
| 1490 | 14,87 | | | | | |
| ∞ | 15,00 | | | Mittel | 210 | 37 |

Versuch 5

| t (Min.) | $p_t$ cm Öl | $p\infty - p_t$ | $\Delta p/\Delta t$ $10^4$ | $p\infty - p_t$ Mittel | $K_2 \times 10^5$ | $K_1 \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 12,65 | 6,15 | | | | |
| 20 | 12,95 | 5,85 | 214 | 6,00 | 60 | 36 |
| 55 | 13,37 | 5,43 | 127 | 5,64 | 40 | 28 |
| 120 | 14,14 | 4,66 | 118 | 5,05 | 46 | 23 |
| 180 | 14,78 | 4,02 | 107 | 4,34 | 57 | 25 |
| 240 | 15,36 | 3,44 | 97 | 3,73 | 70 | 26 |
| 300 | 15,84 | 2,96 | 80 | 3,20 | 78 | 25 |
| 360 | 16,26 | 2,54 | 70 | 2,75 | 93 | 25 |
| 420 | 16,64 | 2,16 | 63 | 2,35 | 114 | 27 |
| 510 | 17,04 | 1,76 | 44 | 1,96 | 115 | 22 |
| 1440 | 18,57 | | | | | |
| 1500 | 18,59 | | | | | |
| $\infty$ | 18,80 | | | Mittel | 75 | 26 |

Diese Schwankungen sind ganz unregelmäßig. Dabei sind sie sicherlich nicht zurückzuführen auf die in mancher Beziehung unvollkommene Versuchsanordnung, die, insbesondere für lange Versuchszeiten, sicherlich nicht jedes Hinausdringen des Hydroxylamindampfes in die kalten Leitungen, zu den gefetteten Hähnen und zum Bromnaphthalin des Manometers völlig unmöglich machte. Aber diese Störung hätte doch nur einen leichten und ziemlich reproduzierbaren Gang der Beobachtungen zur Folge haben können, nicht so grobe Schwankungen, wie sie die Messungen zeigen.

Deren Auftreten spricht dafür, daß die Umsetzung nicht oder nicht wesentlich in der homogenen Gasphase sich abspielt, sondern in einer Adsorptionsschicht an der Wand. Solche Schichten sind ja bekanntlich sehr empfindlich gegen Verunreinigungen und meist nur sehr schwer reproduzierbar zu erhalten. Diese Auffassung wird nun durch den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit stark gestützt, insbesondere wenn die Beobachtungen noch herangezogen werden, die bei den oben erwähnten Messungen des Dampfdruckes über die dort auftretenden Druckänderungen gemacht werden.

Der Temperaturkoeffizient für die Zersetzungsversuche des gasförmigen Hydroxylamins läßt sich ableiten aus dem Vergleich mit einem Versuch, der bei 51 ° C ausgeführt wurde. Dieser begann mit einer ähnlichen Konzentration des Hydroxylamins wie der Versuch 3, nämlich mit p = 5,81 cm Öl (51 ° C) entsprechend p = 7,90 (165 °). Dies ist nahe gleich einem Druck von 7,81 cm mit dem bei t = 4, vor dem Einlassen des Wasserstoffs die Messungen bei Versuch 3 begannen. Es machte eine Drucksteigerung von 0,98 cm (51 °) entsprechend 1,33 cm (165 °) in 202 Minuten, wozu Versuch 3 106 Minuten brauchte. Seine

Geschwindigkeit verhält sich als zu der von Versuch 3 wie 0,525 : 1, und damit zu dem Mittel der Versuche bei 165° wie 0,525 : 229/133 = 0,306 : 1.

Das wäre im Rahmen der beschriebenen Genauigkeit der Messungen das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 51° zu der bei 165°, und das liefert eine Aktivierungswärme

$$q = \frac{4{,}571\,(\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} = 930 \text{ cal.}$$

Nun wurde oben bei der Besprechung des Dampfdrucks gezeigt, daß diese nur zu ermitteln waren durch Extrapolation des Drucks, die sich, mehr oder weniger schnell steigend, aus den Zersetzungsprodukten des Hydroxylamins ergaben. Die Neigung dieser Druckkurven, die praktisch gerade Linien sind, ergibt dann ein Maß für die Geschwindigkeit der Zersetzung. Sie ist ihrem Absolutbetrag noch nicht auszuwerten; es ist weder der Volum gemessen worden, in dem dieser Druckanstieg stattfindet, noch die Menge der festen Substanz, die ihn hervorruft.

Aber aus dem Unterschied der Neigungen läßt sich mit aller Sicherheit die Temperaturabhängigkeit des Vorgangs ableiten. Für diesen Vorgang ist von vornherein nicht zu sagen, ob er die Geschwindigkeit des Platzwechsels der Molekeln im Kristall ist oder die der chemischen Reaktion zwischen den Molekeln. Das hängt davon ab, welche von beiden Vorgängen der langsamere ist und damit die Geschwindigkeit bestimmt. Da wir sehr nahe am Schmelzpunkt sind, ist die Platzwechselgeschwindigkeit sicherlich sehr groß, und dann muß gemessene Geschwindigkeit die der chemischen Reaktion sein.

Dann würde der Temperaturkoeffizient der einer chemischen Reaktion sein. Sein Wert befindet sich im folgender Tabelle:

Tabelle 6.

| T = | 273° | 278° | 283° | 288° | 293° | 298° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| log $\Delta p/\Delta t$ | — 2,273 | — 1,745 | — 1,429 | — 0,019 | + 0,430 | + 0,853 |
| $\log K_2 - \log K_1$ | | 0,528 | 0,316 | 0,410 | 0,449 | 0,423 |
| q = kcal. | | 37,5 | 22,8 | 28,6 | 34,6 | 33,6 |

Der Mittelwert, 31 400 cal., ist sehr hoch und entspricht durchaus dem einer chemischen Reaktion. Er müßte identisch sein mit dem der bei 165° und 51° C gemessenen Umsetzung — er ist aber mehr als 30mal so groß.

Das bedeutet, daß die bei 51° und 165° C gemessene Umsetzung keine homogene Gasreaktion ist, daß sie sich vielmehr an der Gefäßwand abspielt. Dann ist die Aktivierungswärme der homogenen Reak-

tion durch die Adsorptionswärme herabgesetzt, wenn auch nicht so stark wie es nach dem Unterschied dieser Aktivierungswärmen den Anschein hat. Denn wir befinden uns zweifellos in einem Gebiet unvollständiger Belegung der Oberfläche, was schon durch verwendeten sehr kleinen Druck wahrscheinlich gemacht wird und was durch die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck direkt bewiesen wird. Die adsorbierte Menge wird daher bei der höheren Temperatur geringer sein als bei der niedrigen und die beobachteten Temperaturkoeffizienten herabsetzen. Ein Teil des Unterschieds zwischen den Aktivierungswärmen der „Gasreaktion" und der in den Kristallen ist also auf dieser Abnahme der adsorbierten Menge mit steigender Temperatur zurückzuführen, und dann bleibt für die Herabsetzung durch die Adsorptionswärme ein vernünftiger Betrag.

So geben diese Messungen des Zerfalls des Hydroxylamins im Gaszustande leider keinen Beweis dafür, daß es durch die Geschwindigkeit eine Cannizaro-Reaktion zwischen zwei Molekeln bestimmt wird, aber sie machen im Verein mit den Beobachtungen über die Zersetzungsprodukte die Berechtigung dieser Annahme doch höchst wahrscheinlich.

## V.

### Reagiert Hydroxylamin an heißem Platin mit Ammoniak?

Unter den Teilreaktionen, die Bodenstein zur Deutung der katalytischen Ammoniakoxydation annimmt, befindet sich die Umsetzung

$$NH_3O + NH_3 = N_2 + H_2O + 2H_2.$$

Um zu prüfen, ob diese tatsächlich eintritt, wurde der Apparat der Figur 4 so ausgestaltet, daß über ein elektrisch geheiztes Platinblech sowohl ein Strom von reinem Hydroxylamin wie von einer Mischung desselben mit Ammoniak geschickt werden konnte. Die Umsetzungsprodukte gingen dann, wie früher, in die Analysenfalle zur Feststellung von unzersetztem Hydroxylamin, Ammoniak, Stickstoffoxydul und Wasser und dann durch die Quecksilberpumpe in den Raum des Vorvakuums, das jetzt mit einer Vorrichtung zur Bestimmung von Wasserstoff neben Stickstoff versehen war.

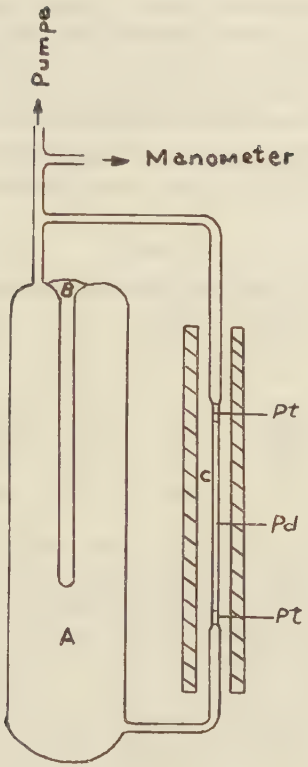
Die Quelle für Ammoniak war eine Falle mit flüssigem Ammoniak. Sie wurde bei — 78° C gehalten und ergab damit bei einem Dampfdruck von 44 mm Hg ohne weiteres einen Ammoniakstrom von geeigneter Stärke. Der passierte eine zweite Falle, in die durch eine seitliche Verbindung mit dem Vorratsgefäß für Hydroxylamin eine passende Menge desselben überdestilliert wurde, von der der Ammoniakstrom

dann eine dem Dampfdruck ungefähr entsprechende Menge mitnahm. Dies Einführen von Hydroxylamin geschah immer nur von den einzelnen Versuchen, so daß, bei leerer Hydroxylamin-Falle, auch Ammoniak allein untersucht werden konnte. Andererseits konnte der Ammoniakvorrat auch durch einen Hahn abgeschlossen werden, so daß nur Hydroxylamin verdampfte.

Das erhitzte Platinblech war in einem Apparat angeordnet wie ihn Bodenstein und seine Mitarbeiter zur Untersuchung der Ammoniakoxydation bei kleinen Drucken benutzt hatten. Es war ein elektrisch geheizter Platinstreifen von 0,05 mm Querschnitt, gegen den aus einer flachen Glasdüse der Gasstrahl strömte. Eine kleine Änderung gegen die früher verwendete Form des Geräts war die, daß der Streifen nicht in gerader Richtung die starken und gekühlten Stromzuführungen verband, sondern von ihnen zunächst für je etwa 5 mm in der Richtung zur Gefäßwand führte. Dadurch wurde erreicht, daß die Kühlwirkung der Stromzuführungen nicht bis in den vor der Düse stehenden Teil reicht, so daß diese gleichmäßige Temperatur besaß. Natürlich stand das den Platinstreifen umgebende Gefäß jetzt nicht in flüssiger Luft sondern nur zur Vermeidung unnötiger Erhitzung in Wasser. Ein Ölmanometer erlaubte die Drucke in ihm zu messen. Zur Messung der Temperatur des Platinstreifens diente sein Widerstand, nachdem durch Eichung bei 22,4°, 99,5° und — 78° C der Temperaturkoeffizient ermittelt war. Leider war der nur mäßig groß, weil durch ein Versuchen nicht reines Platin sondern eine Legierung verwendet war. Doch genügte er, um die Temperaturen mit einer Genauigkeit von ± 10° etwa festzustellen, was für unseren Zweck mehr als ausreichend war.

Von dieser Reaktionsstelle ging der Gasstrom zu der früher beschriebenen Analysenfalle, an der nichts geändert war, und von da durch die Quecksilberpumpe zu einem 2,98 Liter großen Vorvakuumgefäß. In diesem wurde zunächst der Druck von Wasserstoff und Stickstoff gemessen. Dann konnte der Wasserstoff durch Erwärmen eines Palladium-Röhrchens herausgelassen werden, so daß der Stickstoff allein übrig blieb. Das Gefäß hatte dafür die in Figur 5 wiedergegebene Form. Sie stellte einen Thermosyphon dar, besonders wenn durch Einbringen von Alkohol-Kohlensäure in B und eine den Teil A umgebende Isolierhülle dieser Teil besonders kalt gehalten wurde. Trotzdem braucht der Wasserstoff wegen seines schließlich sehr geringen Partialdrucks bei einer Erwärmung des Palladiumrohrs auf 240 bis 300° C etwa 20 Stunden, um ihn bis auf einen winzigen Rest zu entfernen.

Das wurde mit dem Gas festgestellt, welches durch Zerfall von Ammoniak allein erhalten wurde und daher die Zusammensetzung $N_2 + 3H_2$ haben mußte.




Figur 5

Tabelle 7

Ammoniak

| | Pd-Rohr 240 ° C | Pd-Rohr 300 ° C |
|---|---|---|
| p Anfang | 27,37 cm Öl | 28,08 cm Öl |
| nach 2 Stunden | 22,48 | |
| 3 | | 16,67 |
| 5 | 19,58 | |
| 6 | | 9,92 |
| 18 | 7,79 | 7,98 |
| p berechnet | 6,84 | 7,02 |

1 cm Öl = 0,512 mm Hg

Es gehen also nicht ganz genau $^3/_4$ des Gases heraus. Das kann daran liegen, daß der Vorgang wegen des sehr kleinen Partialdrucks des Wasserstoffs gar zu langsam wird. Aber es ist natürlich auch möglich, daß der Grund in irgend welcher winzigen Verunreinigung liegt, die, welcher Art sie immer sind, im gleichen Sinn wirken müssen. Für die Zwecke unserer Analyse genügt die Methode natürlich vollständig.

Die Versuche mit Hydroxylamin allein geben folgendes Bild:

Tabelle 8

Hydroxylamin allein (in Millimol)

| Vers | Dauer (Min.) | Temp. des Pt | $N_2O$ | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ | $NH_3O$ | Zersetzt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 180° C | 0,04 | 0,10 | Spur | Spur | 0,77 | 19 % |
| 2 | 60 | 410° C | 0,07 | 1,42 | 0,79 | 0,05 | 0,18 | 95 % |
| 3 | 60 | 470° C | 0,091 | 1,50 | 0,83 | 0,08 | 0,12 | 97 % |
| 4 | 60 | 700° C | 0,11 | 1,53 | 0,56 | 0,37 | 0,04 | 99 % |

Bei 180° C verläuft der Zerfall noch ungefähr wie im Glasgefäß bei 200° C : $N_2O$ : $NH_3$ = 1 : 2,5 statt 1 : 2 — Wasser wurde nicht bestimmt — Stickstoff und Wasserstoff treten nur in Spuren auf, und die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bescheiden. Bei höheren Temperaturen ist der Zerfall stark. Vor allem aber ist das $N_2O$ weitgehend verschwunden und dafür erscheint Stickstoff. Das ist leicht verständlich: das erste wird wohl zunächst gebildet, aber oxydiert dann teilweise das gleichzeitig entstandene Ammoniak. Das $N_2O$ kann aber auch das Hydroxylamin oxydieren, so daß in Summe die Reaktion stattfindet:

$$2NH_3O = N_2 + 2H_2O + H_2,$$

und auch dieser Wasserstoff kann das $N_2O$ zu $N_2$ reduzieren. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, genügen die Unterlagen nicht, durch die eine wie die andere wird das Verschwinden des $N_2O$ leicht verständlich.

Für die Frage, ob die Reaktion

$$NH_3O + NH_3 = N_2 + H_2O + 2H_2$$

leicht möglich ist, geht jedenfalls aus diesen Versuchen hervor, daß unter den Bedingungen derselben das Hydroxylamin für sich bei 180° C auch am Platin noch wenig, bei 410° recht erheblich zerfallen ist, daß aber auch bei diesen Temperaturen das im Zerfall des Hydroxylamins gebildete Ammoniak neben diesem durchaus beständig ist, daß also die vermutete Umsetzung zwischen beiden durchaus nicht sehr leicht geht.

Da sie aber in dem von Bodenstein angenommenen Mechanismus mit der zu $HNO_2$ führenden sehr geschwinden Umsetzung

$$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$$

konkurrieren soll, müßte sie ziemlich leicht verlaufen.

Meine Versuche mit starkem Ammoniakzusatz bestätigen nun, daß das sicher nicht der Fall ist.

Tabelle 9

Ammoniak und Hydroxylamin (in Millimol)

| Vers. | Dauer (Min.) | Temp. Pt | Druck in Pt-Gefäß | $NH_3$ | $N_2O$ | $N_2$ | $H_2$ | $NH_3O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 160° C | 1,4—1,5 (mm Hg) | 45 | — | Spur | Spur | 1,62 |
| 2 | 60 | 410° C | 1,4—1,5 | 38 | — | 1,4 | Spur | 0,18 |
| 3 | 60 | 470° C | 1,4—1,5 | 38 | — | 1,0 | Spur | 0,47 |

Zu den Daten der Tabelle ist zunächst zu sagen, daß die Bestimmung des $N_2O$ bei Gegenwart der großen Ammoniakmengen Schwierigkeiten machte. Da aber das $N_2O$ auch schon bei den eben geschilderten Versuchen fast ganz verschwunden war, bringt dieses Manko keinen Schaden. Und dann zeigt der Versuch 1, daß bei 160° C das Hydroxylamin sehr weitgehend erhalten geblieben ist, auch bei Gegenwart des großen Ammoniaküberschusses, und die Versuche 2 und 3, daß auch bei 410° und 470° C sehr ähnliche Verhältnisse auftreten, wie bei den Versuchen ohne Ammoniakzusatz.

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß das Hydroxylamin und das Ammoniak bei diesen Temperaturen auch am Platin-Kontakt durchaus nicht miteinander reagieren, daß also eine zu Stickstoff führende Umsetzung zwischen beiden als Konkurrenz einer Umsetzung des Hydroxylamins mit Sauerstoff nicht in Frage kommt. Die Reaktion

$$NH_3O + NH_3 = N_2 + H_2O + 2H_2$$

ist daher aus der Reihe der Zwischenstufen der katalytischen Ammoniakoxydation zu streichen.

## VI.

### Zersetzung des Hydroxylamins in Lösung.

Die Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit fanden in einem großen Reagenzglas von 17 cm Länge und 3 cm Durchmesser statt. Das Reaktionsgefäß wurde erst ins Wasserbad von konstanter Temperatur getaucht und wurde mit Stickstoff gefüllt. 20 ccm Hydroxylaminsulfatlösung und 10 ccm Natronlauge von bekannten Konzentrationen wurden eingemessen und gut gemischt. Um die Oxydation des Hydroxylamins durch den Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde während des Versuches ein Strom von Stickstoff dauernd durch das Reaktionsgefäß durchgeleitet. Nach bestimmter Zeit drückte man mit Stickstoff etwas Lösung heraus und entnahm mit der Pipette 2 ccm für die Bestimmung des Hydroxylamins nach der Methode von Raschig.[9])

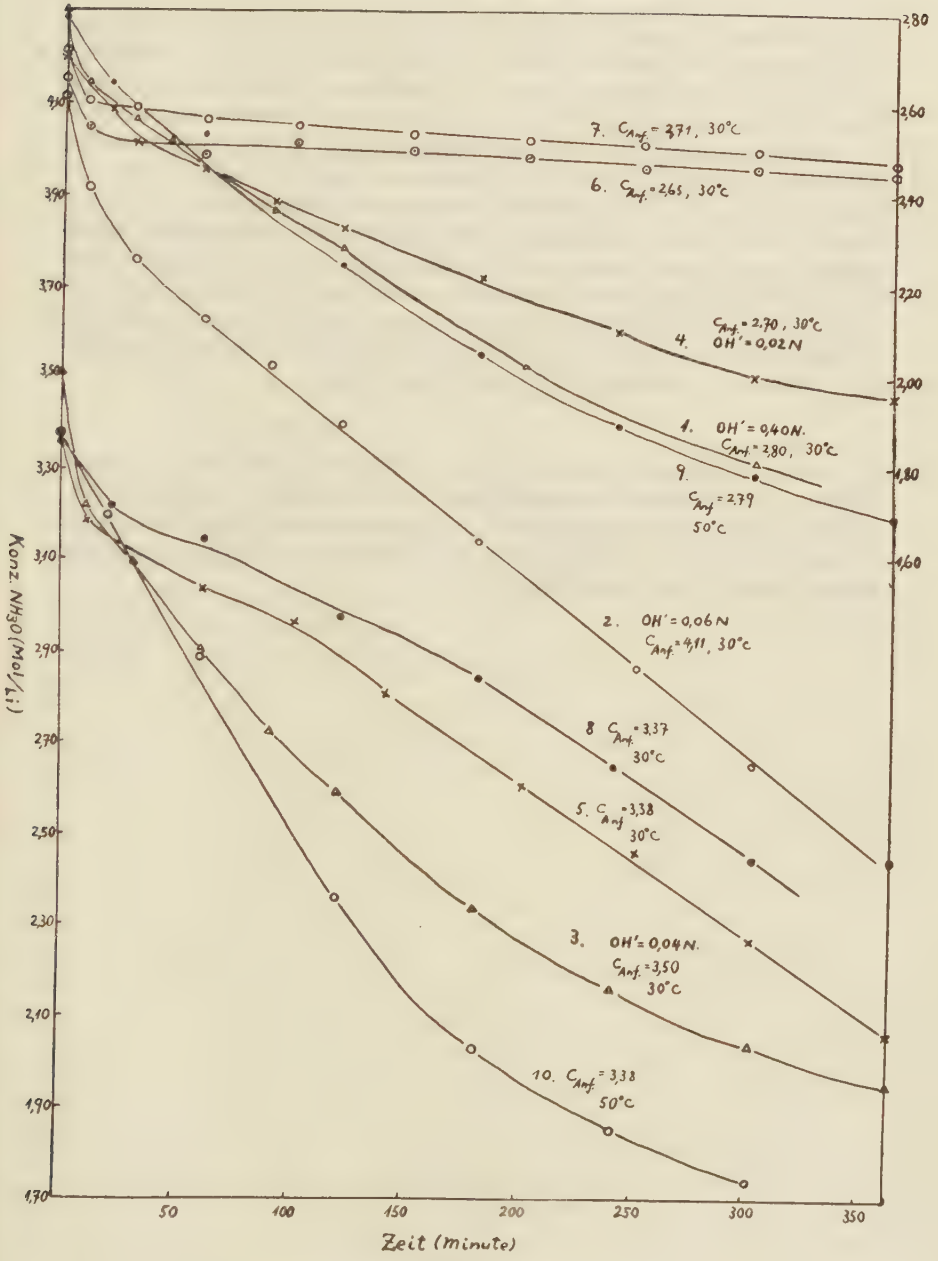
Vier Reihen von Versuchen wurden ausgeführt:

1. Die Zersetzung fand in der wässerigen Lösung mit überschüssigem Alkali statt (Versuche 1, 2, 3 und 4).
2. Ebenso ohne überschüssiges Alkali (Versuche 5, 6, 9 und 10).
3. Ebenso in einem Reagenzglas mit größerer Oberfläche (Versuch 7).
4. Ebenso in acht einzelnen kleinen geschlossenen Reagenzgläsern (Versuch 8).

Die Resultate der Messungen sind grafisch in der folgenden Figur 6 wiedergegeben.

Die Kurven zeigen, daß der Verlauf der Reaktion sehr unregelmäßig ist. So zeigt der Versuch 4, einen völlig anderen Verlauf als die unter gleichen Bedingungen angesetzten Versuche 6 und 7, bei denen nach einem flotten Beginn die Reaktion schnell fast vollständig zum Stillstand kommt. Die Versuche 1, 2 und 3 mit erheblichen Alkaliüberschüssen verlaufen ebenfalls ganz verschieden: Versuch 2 nach schnell abfallender Reaktionsgeschwindigkeit im Anfang fast genau linear (nach nullter Ordnung) und die beiden anderen in einer bis zum Ende der Beobachtungen gekrümmten Kurve. Der nach Angabe der Literatur (5, 6, 7, 10) erwartete starke Einfluß des Alkaliüberschusses ist kaum zu erkennen, jedenfalls ist von einer klaren Zunahme der Geschwindigkeit mit der Alkalikonzentration keine Rede.

Erhöhung der Temperatur von 30° auf 50° C läßt die Geschwindigkeit anwachsen, und sie läßt die Kurven gekrümmter werden. Ein Versuch 7 ist mit einem Versuchsgefäß gemacht, dessen Oberfläche durch Glasstückchen etwa verdreifacht war — es verläuft genau wie Versuch


7. $C_{Anf.}$ = 2,71, 30°C
6. $C_{Anf.}$ = 2,65, 30°C
$C_{Anf.}$ = 2,70, 30°C
4. OH' = 0,02 N
1. OH' = 0,40 N.
$C_{Anf.}$ = 2,80, 30°C
9. $C_{Anf.}$ = 2,79
50°C
2. OH' = 0,06 N
$C_{Anf.}$ = 4,11, 30°C
8 $C_{Anf.}$ = 3,37
30°C
5. $C_{Anf.}$ = 3,38
30°C
3. OH' = 0,04 N.
$C_{Anf.}$ = 3,50
30°C
10. $C_{Anf.}$ = 3,38
50°C
Konz $NH_3O$ (Mol/Li)
Zeit (minute)
50
100
150
200
250
300
350
1,70
1,90
2,10
2,30
2,50
2,70
2,90
3,10
3,30
3,50
3,70
3,90
4,10
2,80
2,60
2,40
2,20
2,00
1,80
1,60

Figur 6

6, ein anderer Versuch 8 wurde so angesetzt, daß 8 kleinen Reagenzröhrchen mit der Mischung gefüllt, gut mit Gummistopfen verschlossen und dann nachher jedes für sich mit geeigneten Zeiten titriert wurde. Auch für den findet sich in Figur 6 eine sehr vollkommene Parallele. Es ist natürlich unmöglich, aus diesen Beobachtungen irgend welche andere Schlüsse zu ziehen, als daß die Umsetzung ganz bestimmt keine einfache Reaktion ist. Wahrscheinlich ist sie eine Kettenreaktion, die durch irgend welche Stoffe eingeleitet und abgebrochen wird, deren gleichmäßige Dosierung in meinen Versuchen nicht gelungen ist. Hier Klarheit zu schaffen, wäre eine wohl interessante, aber zweifellos schwierige und langwierige Aufgabe. Und da das eigentliche Ziel meiner Arbeit die Prüfung der Reaktionen des gasförmigen Hydroxylamins war, habe ich die Versuche in wässeriger Lösung abgebrochen.

Herrn Professor Bodenstein sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine unermüdliche Förderung bei Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aus. Desgleichen möchte ich Herrn Professor Günther, der die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, meinen besten Dank aussprechen.

## Literatur.


1. M. Bodenstein: Z. Ang. Chem. 40, 174 (1927).
2. M. Bodenstein: The Trans. of Electrochemical Society Vol. LXXI (1937) 353.
3. M. Bodenstein und Büttner: Trabayos IX Congr. Inter. Quimica, III. 475 (1935).
4. W. Krauß: Z. Phys. Chem. B 39 (1938) 86.
5. H. Lecher, J. Hofmann: Ber. 55 (1922) 915.
6. C. A. Lobry de Bruyn: Rec. Trav. Chim. 10 (1891) 110.
   C. A. Lobry de Bruyn: Rec. Trav. Chim. 11 (1892) 22.
7. J. W. Brühl: Ber. 26 (1893) 2512.
8. Gmelin Handbuch Syst. Nr. 4 Lieferung 4 (1936).
9. Raschig: Ann. Chem. Pharm. 241, 318.
   Treadwell: Quantitative Analyse.
10. C. A. Lobry de Bruyn: Ber. 27 (1894) 968.

## Lebenslauf.

Ich, Hung-Chun Kung, bin am 2. Sept. 1912 in der Stadt Tsung-ming, Provinz Kiangsu, China, geboren. Von 1926 bis 1932 besuchte ich das Provinzial Soochow Gymnasium in Kiangsu, China, und erwarb dort im Juli 1932 das Reifezeugnis. Danach studierte ich Chemie an der Staatlichen Zentral-Universität zu Nanking, China, und wurde mir im Juni 1935 nach bestandener Abschlußprüfung der Titel „Bachelor of Science" erteilt. Von 1935 bis 1937 wirkte ich als Assistent im Chemischen Institut an der Staatlichen Zentral-Universität mit. Im November 1937 bin ich an der Universität Berlin immatrikuliert worden und habe drei Semester absolviert. Im April 1938 habe ich die zwei Verbandsexamen bestanden. Die vorliegende Dissertation wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin unter der Leitung von Professor Bodenstein angefertigt.